

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/004375

International filing date: 07 March 2005 (07.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-116732
Filing date: 12 April 2004 (12.04.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 21 April 2005 (21.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

07.03.2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2004年 4月12日

出願番号
Application Number: 特願2004-116732

パリ条約による外國への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号
The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

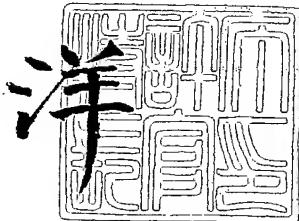
J P 2 0 0 4 - 1 1 6 7 3 2

出願人
Applicant(s): 帝人デュポンフィルム株式会社

2005年 4月 8日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



【書類名】 特許願
【整理番号】 P37497
【提出日】 平成16年 4月12日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 B32B 7/02
【発明者】
【住所又は居所】 岐阜県安八郡安八町南條1357番地 帝人デュポンフィルム株式会社内
【氏名】 浅井 真人
【特許出願人】
【識別番号】 301020226
【氏名又は名称】 帝人デュポンフィルム株式会社
【代理人】
【識別番号】 100099678
【弁理士】
【氏名又は名称】 三原 秀子
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 135162
【納付金額】 16,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 0203438

【書類名】特許請求の範囲**【請求項 1】**

基材フィルム、低屈折率層および保護層とが、この順で積層された反射防止フィルムであって、低屈折率層が、内部から表面に連通した空隙を有する屈折率1.1～1.4の層で、保護層が厚さ1～15nmの金属酸化物層であることを特徴とする反射防止フィルム。

【請求項 2】

保護層が4官能アルコキシランと3官能アルコキシランとの混合物の加水分解後の縮合によって得られる金属酸化物である請求項1記載の反射防止フィルム。

【請求項 3】

保護層が4官能アルコキシランと3官能アルコキシランとシリコーンオイルとの混合物の加水分解後の縮合によって得られる金属酸化物である請求項1記載の反射防止フィルム。

【請求項 4】

低屈折率層が、平均粒径5～200nmの有機／無機複合微粒子からなる請求項1記載の反射防止フィルム。

【請求項 5】

低屈折率層が、フッ素原子と珪素原子とを含有する請求項1に記載の反射防止フィルム。

【請求項 6】

保護層の表面に、さらに防汚層が積層された請求項1に記載の反射防止フィルム。

【請求項 7】

基材フィルムが、少なくとも片面にハードコート層を有する請求項1記載の反射防止フィルム。

【請求項 8】

基材フィルムの片面に、有機／無機複合微粒子を、有機溶剤にて希釈した塗液を塗布し、それを乾燥・硬化させて、層の内部及び表面に空隙を有する低屈折率層を形成し、該低屈折率層の表面に厚さ1～15nmの金属酸化物層を形成することを特徴とする反射防止フィルムの製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】反射防止フィルムおよびその製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は反射防止フィルムに関し、さらに詳しくは液晶ディスプレイ（LCD）、有機ELディスプレイ、PDPなどの表面の反射防止フィルムとして、またデバイス内部の光学部材に貼り付けて光線透過率上昇フィルターとして用いられる反射防止フィルムに関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来反射防止機能コーティングはディスプレイを形成する基板上に直接形成されることが多かったが、近年ディスプレイのフラット化に伴い、反射防止機能を持ったフィルムをディスプレイ表面もしくはディスプレイを保護もしくはフィルター機能を目的とした前面板に貼り付けるのが一般的となっている。反射防止フィルムを形成する技術としては溶液をフィルム上に塗布後乾燥して積層していく湿式塗布法と、スパッタリング・蒸着等による乾式法によるものがあるが、前者は精度良く塗膜厚みを再現して積層していくのが困難であり、後者の方法は、精度は高いが真空を利用するため生産コストが高くなる、生産性が低いといった問題があった。これらの問題を解決するには、光学干渉によって反射防止機能を発現するための層の数をなるべく少なくした上で湿式塗布を行うのが有効であり、湿式塗布が可能な十分に屈折率の低い層構成材料が要求されてきている。

【0003】

そして、このような材料として、例えば特開平10-182745号公報（特許文献1）および特開2001-262011号公報（特許文献2）には、特定構造の含フッ素多官能（メタ）アクリル酸エステルを含有する单量体組成物を重合させてなる低屈折率材料や、さらに（メタ）アクリロキシ基を有するシランカップリング剤及びフッ素含有シランカップリング剤によって編成されたコロイダルシリカを含有させた低屈折材料が提案されている。また、特開2003-202406号公報（特許文献3）には加水分解性オルガノシランの部分加水分解物及び/または加水分解物からなるシリコーンレジンと平均粒径が5nm～2μmで且つ外殻の内部に空洞が形成された中空シリカ微粒子とを必須成分とするコーティング剤組成物から形成される低屈折率材料が提案されている。しかしながら、これらの文献で提案されている低屈折材料は、屈折率をさらに低くすることが求められている。

【0004】

一方、特開2003-292805号公報（特許文献4）には、無機系化合物と有機系化合物との複合微粒子を用い、空隙を形成することによって、屈折率を低くした低屈折率組成物が提案されている。本公報の低屈折率材料は、空隙を有することによって、屈折率を十分に低くできるが、その構造から脆く、反射防止層のトップ層もしくは1層のみで反射防止層として用いるには、いまだ実用上不十分であった。

【0005】

【特許文献1】特開平10-182745号公報

【特許文献2】特開2001-262011号公報

【特許文献3】特開2003-202406号公報

【特許文献4】特開2003-292805号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明の目的は、上記の従来技術の問題を解決し、優れた反射防止性能と耐擦傷性とを兼備する反射防止フィルムを、例えば1層の反射防止層のみによって発現しうる反射防止フィルムを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、反射防止層を形成する低屈折率材料について鋭意研究した結果、低屈折率層として空隙を有する低屈折率層を選択し、かつかかる低屈折率層の表面に膜厚1～15nmの金属酸化物層を積層することによって、空隙を有する低屈折層の十分に低い屈折率の特性を残したまま表面強度を向上させ、安価で高性能な反射防止フィルムを提供できることを見出し、本発明に到達した。

【0008】

かくして本発明によれば、本発明の目的は、基材フィルム、低屈折率層および保護層とが、この順で積層された反射防止フィルムであって、低屈折率層が、内部から表面に連通した空隙を有する屈折率1.1～1.4の層で、保護層が厚さ1～15nmの金属酸化物層である反射防止フィルムによって達成される。

【0009】

また、本発明によれば、本発明の反射防止フィルムに、さらに、(1)保護層が4官能アルコキシランと3官能アルコキシランとの混合物の加水分解後の縮合によって得られる金属酸化物であること、(2)保護層が4官能アルコキシランと3官能アルコキシランとシリコーンオイルとの混合物の加水分解後の縮合によって得られる金属酸化物であること、(3)低屈折率層が、平均粒径5～200nmの有機／無機複合微粒子からなること、(4)低屈折率層が、フッ素原子と珪素原子とを含有すること、(5)保護層の表面に、さらに防汚層が積層されていることおよび(6)基材フィルムが、少なくとも片面にハードコート層を有することの少なくともいずれかを具備する反射防止フィルムも、本発明の反射防止フィルムの好ましい態様として提供される。

【0010】

さらにまた、本発明によれば、基材フィルムの片面に、有機／無機複合微粒子を、有機溶剤にて希釈した塗液を塗布し、それを乾燥・硬化させて、層の内部及び表面に空隙を有する低屈折率層を形成し、該低屈折率層の表面に厚さ1～15nmの金属酸化物層を形成する反射防止フィルムの製造方法も提供される。

【発明の効果】**【0011】**

本発明によれば、単一の層では表面強度のあまり高くない空隙を有する低屈折率層の上に、膜厚1～15nmの金属酸化物層を積層することで、優れた反射防止性能と耐擦傷性とを兼備する反射防止フィルムとすることができます。しかも、本発明の反射防止フィルムは、全て湿式塗工によっても製造できるので、極めて安価に製造することもでき、その工業的価値はきわめて高い。

【発明を実施するための最良の形態】**【0012】**

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の反射防止フィルムについて、まず、図1および図2を用いて説明する、図1および図2は、本発明の反射防止フィルムの層構成を示す断面模式図である。図1および図2中の、符号1は空隙を有する低屈折率層、符号2は基材フィルム、符号3は保護層、符号4はハードコート層および符号5は防汚層を表す。なお、本発明は、これらの図1および図2の反射防止フィルムに限定されず、他の機能層などを設けたものも含まれることは容易に理解される。

【0013】

また、本発明において、低屈折率層の屈折率は、反射分光膜厚計（大塚電子製、商品名「FE-3000」）によって、300～800nmの反射率を測定し、代表的な屈折率の波長分散の近似式として $n - k \text{ Cauchy}$ の分散式を引用し、スペクトルの実測値とフィッティングさせることにより求めたものであり、基材フィルムの屈折率はアッベの屈折計によって測定し、フィルムの製膜方向と製膜方向および厚み方向に直交する方向との屈折率を平均した値、すなわち面内方向における屈折率を意味する。

【0014】

本発明で用いられる低屈折率層の形態としては、前述の特開2003-292805号公報に挙げられたような低屈折率層を好ましく用いることができ、例えば、有機化合物または有機化合物と無機化合物の複合化合物中に無機微粒子が分散されている形態、有機化合物または有機化合物と無機化合物の複合化合物によって表面もしくは内部が改質された無機微粒子を含有している形態、一部無機成分によって変性された有機化合物が層を形成している形態、有機物質と無機物質が縮合等によって直接結合した複合化合物が層を形成している形態、およびそれらの組み合わせによる形態があげられる。これらの中でも有機化合物もしくは有機／無機複合化合物によって表面もしくは内部を改質された無機化合物微粒子が、有機化合物、無機化合物もしくはそれらの複合化合物からなるバインダー成分に分散されていることが望ましい。また分散された無機化合物微粒子は、分散後に自身が持つ官能基を介して表面もしくは内部を改質する有機化合物または有機化合物と無機化合物の複合化合物もしくはこれら粒子を層内で固定せしめる成分と化学結合を形成してもよい。重要なことは、低屈折率層が構造的な空隙、すなわち層の内部から表面に連通した空隙を有することである。低屈折率層が構造的な空隙を有さなければ、層としての屈折率を下げることが難しく、また保護層による耐擦傷性の向上効果も乏しい。

【0015】

本発明において用いられる低屈折層はフッ素原子を含有することが好ましい。フッ素原子を含有する形態は、特に限定されないが、例えば無機微粒子を改質する有機化合物、有機／無機複合化合物に含有されるのが好ましい。フッ素原子を含有する化合物の主成分としては有機化合物、無機化合物のどちらかに特に限定されるものではないが、フッ素原子を有する単量体を含む単量体成分を重合して得られる重合体であることが好ましい。フッ素原子を含む単量体としては、例えばパーフルオロアルキル基を有する有機化合物、または構造の一部にパーフルオロ基を含有する金属アルコキシド、もしくは構造の一部にパーフルオロアルキル基を持つ有機／無機複合体などがあげられる。パーフルオロアルキル基としてはパーフルオロメチル基、パーフルオロエチル基、パーフルオロプロピル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロヘキシル基、パーフルオロオクチル基、パーフルオデシル基、パーフルオロドデシル基、パーフルオロテトラデシル基が好適である。このような単量体は1種または2種以上を用いることができる。これらフッ素原子を含む化合物は低屈折率層に含有された有機／無機複合化合物中でも良いし、それら粒子を固定するバインダー成分に含有されていても良い。

【0016】

また、本発明において用いられる低屈折率層は、珪素原子を含有することが好ましい。珪素を含有する形態は、特に限定されないが、例えば無機微粒子を改質する有機化合物、有機／無機複合化合物に含有されるのが好ましい。また、モノマー／ポリマーどちらの形態でも構わない。例としては珪素主鎖ポリマー、シランカップリング剤、およびシランカップリング剤の部分加水分解物または加水分解物の縮合によって得られた珪素酸化物ポリマーなどがあげられる。

【0017】

本発明において低屈折率層を形成する有機／無機複合化合物粒子は無機酸化物の粒子を有機化合物もしくは有機／無機複合化合物で修飾したものが好ましい。ここで無機酸化物とは金属元素が主に酸素原子とその結合を介して三次元のネットワークを構成した化合物を意味する。無機酸化物を構成する金属元素としては元素周期律表I～VI族から選ばれる1種以上の元素が好ましく、さらに好ましくは元素周期律表I～V族から選ばれる1種以上の元素である。これらの中でもSi、Al、Ti、Zrからなる一群より選ばれる1種以上の元素である。中でも最も好ましいのは屈折率の調整、化学的安定性などの点からSi元素である。これら無機化合物微粒子は金属アルコキシドの部分加水分解物もしくは加水分解物の縮合によって形成されるものが好ましい。この場合金属アルコキシドとは上述のような元素から選ばれた金属元素に-O-Rの形の結合によって有機成分が結合された物質を意味する。このときRはメチル基、エチル基、ノルマルプロピル基、イソプロピル基、ノルマルブチル基、イソブチル基が好適である。このようにして形成された無機化合物微

粒子は一部に水酸基や、無機微粒子を製造する際に残存した官能基を含んでいてもよい。具体的にはアルコキシ基を含有することが好ましく、該アルコキシ基は微粒子と、後述の無機微粒子を改質する目的の有機化合物やバインダー成分の有機化合物、無機化合物、有機／無機複合化合物との親和性を向上させたり、2者の間に化学結合を形成させることができる。また、有機溶媒中での該無機微粒子の分散性を向上させる作用がある。金属アルコキシドはその金属元素の価数に応じて官能基を有するが、本発明においてはアルコキシ基を3～4個含有した金属アルコキシドが好ましい。

【0018】

本発明において、有機／無機複合化合物粒子の粒径は、5～200nmの範囲であることが好ましい。5nm未満であると粒子の表面エネルギーが高くなるために塗液中で凝集しやすくなり、200nm以上であると得られたコーティング膜の透明性が十分でなくなる。また、有機／無機複合化合物粒子は、より得られる低屈折率層の屈折率を下げるところから中空であることが好ましい。

【0019】

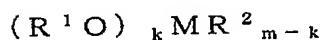
有機／無機複合化合物微粒子を形成するために用いられる上述の無機酸化物粒子を改質する、有機化合物もしくは有機／無機複合化合物（以下表面改質剤と称することがある）は、有機成分を主鎖、主鎖の一部、側鎖に持つ物質を意味する。有機成分としてはアルキル系ポリマー、ウレタン結合を有するポリマー、エステル結合を有するポリマー、エーテル結合を有するポリマー、アクリル系のポリマーなどがあげられる。これらの中でも、屈折率の調整がしやすく、透明性に優れる点から、アクリル系のポリマーが好ましい。また、該表面改質剤は、少なくとも一つのポリシロキサン基を有し、かつ該ポリシロキサン基中には一つ以上のアルコキシ基を含有することが分散性などの観点から好ましい。アルコキシ基の例としては上述と同様の基である。またかかる表面改質剤は前述の通りフッ素元素を含有することが好ましい。フッ素元素を含有する形態としては前述の通りである。

【0020】

かかる有機／無機複合化合物粒子を低屈折率層内に固定せしめる成分としては、下記式で示される化合物が望ましい。

【0021】

【化1】



【0022】

ここで、上記式におけるR¹およびR²は、メチル基、エチル基、ノルマルプロピル基、イソプロピル基、ノルマルブチル基、イソブチル基、アセトキシ基などが例示でき、Mは、金属元素であり、好ましくはAl、Si、Ti、Zrであり、特にSiが好ましい。また、上記式におけるmは金属元素Mの価数を示し、kは金属元素Mに付加するアルコキシ基の数を示し、kはmと同じかそれよりも小さい数である。

【0023】

上記式で示される化合物の中でも、加水分解可能な物質が好ましく、具体的にはメチルトリアセトキシシラン、ジメチルジアセトキシシラン、トリメチルアセトキシシラン、テトラアセトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトライソブトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、フェニルトリエトキシシランなどが好ましい。

【0024】

ところで、通常、上記低屈折層を形成する主成分と改質された有機／無機複合化合物粒子の加水分解縮合を効率よく進行させるには触媒が必要となる。触媒としては酸性触媒または塩基性触媒を用いることができる。酸性触媒としては、酢酸、塩酸、硝酸等の無機酸、酢酸、クエン酸、プロピオン酸、しゅう酸、p-トルエンスルホン酸等の有機酸等が好適である。塩基性触媒としてはアンモニア、トリエチルアミン、トリプロピルアミン等の有機アミン化合物、ナトリウムメトキシド、カリウムメトキシド、カリウムエトキシド、

水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属化合物などが好適である。

【0025】

加水分解を進めるために必要な塗液のエーティング時間は、塗液のpHや雰囲気湿度に依存するが、一般的に1時間以上である。

【0026】

また、これらの、改質された有機／無機複合化合物粒子を固定せしめる成分は、水酸基を介して、有機化合物との直接結合を形成した有機／無機複合体を形成した状態で用いても良い。この場合の有機化合物としては特に限定されないが、アルキル系ポリマー、ウレタン結合を有するポリマー、エステル結合を有するポリマー、エーテル結合を有するポリマー、アクリル系のポリマーなどがあげられる。これらの中でも、透明性に優れる点から、アクリル系のポリマーが好ましい。

【0027】

このようにして得られた低屈折材料を希釈してコーティングに用いる際の溶媒としては、特に制限されず、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル等のエステル類メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、テトラヒドロフラン等のエーテル類、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、n-ブタノール、プロピレンジコール等のアルコール類など、それ自体公知のものを好適に使用できる。これらの中でも、コーティング液の反応させる際に必要となる水と混和できかつ沸点が100℃以上の有機溶剤が、低屈折率層を構成する固体分の組成が同じでも、固体分濃度など塗液の組成を変更するだけで、得られる低屈折率層の屈折率を調整できることから好ましい。低屈折率層を構成する固体分の組成を変更させること無く、屈折率を調整できる利点は、さまざまな屈折率を单一の組成で対応できることから極めて有益である。このような屈折率を調整できる有機溶剤としては、水と可溶であるアルコール類、ケトン類、エーテル類が挙げられ、特にメチルイソブチルケトンが好ましい。なお、有機溶剤の沸点が100℃未満であると、コーティング後の乾燥時に急激に溶媒が揮発して均一な空隙が得られないためか、屈折率に変化は見られない。また、コーティング後の乾燥時、気化熱による塗液温度の低下により空気中の水分を塗液中に一度巻き込んだ後に揮発すると、溶媒と水の揮発速度の勾配が形成されることで乾燥が不均一となり、塗膜内に大きな空隙が形成されて塗膜の透明性が低くなってしまうことがあるため、水に混和できかつ混和された後の溶媒の揮発速度差が小さい高沸点溶媒を用いるのが好ましい。

【0028】

本発明の反射防止フィルムにおいて、低屈折率層の屈折率は、1.1から1.4の範囲にあることが必要である。ところで、前述の通り、低屈折率層は、単に屈折率が低ければよいと言うものではなく、用いる基材フィルムの屈折率に応じて、それぞれ振幅条件を満たす最適な屈折率がある。したがって、基材フィルムがポリエチレンナフタレートフィルムの場合は、屈折率1.3以上の低屈折率層が好ましく、ポリエチレンテレフタレートフィルムやトリアセチルセルロースが基材フィルムの場合は、さらに1.3よりも低い屈折率の層が好ましい。なお、1.3よりも低い屈折率は、前述の特許文献4に記載された方法では達成し得なかつたが、上述のコーティング溶液に用いる溶媒及びその濃度により達成することもできる。したがって、屈折率が1.10～1.29の範囲にある低屈折率層は、本発明の好ましい態様である。なお、このような低い屈折率は、例えば、塗液中の固体分濃度を少なくしたり、水と混和できかつ沸点が100℃以上の有機溶剤の割合を増やしたり、またコーティング後の乾燥の際にコーティング膜内に残りやすい有機溶剤を選択することなどが挙げられる。このような観点から、水と混和できかつ沸点が100℃以上の有機溶剤は、コーティング液組成中の重量パーセントで70%以上、さらに80%以上、よりさらに90%以上、特に95%以上用いることが望ましい。これより添加量が少ない場合は乾燥時、低屈折層に空隙が形成されにくかったり、コーティング液中に存在するほかの溶剤の揮発時の対流によって乾燥時に低屈折層が白濁してしまう可能性がある。また塗工時の低屈折層を形成する固体分濃度は、0.5～10%の範囲、さらに0.5

～5%の範囲にすることで、屈折率の調整が容易に実施できるようになるので好ましい。また、より屈折率を下げる観点から、固形分成分濃度は0.5～2%、特に0.5～1.8%が好ましい。

【0029】

本発明における基材フィルムは、特に制限されずそれ自体公知のものを採用でき、例えば(メタ)アクリル系樹脂、ポリスチレン、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレンやポリプロピレンのようなポリオレフイン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリエチレンテレフタラート(PET)、ポリエチレンナフタレート(PEN)等のポリエステル及びこれらの共重合体やアミノ基エポキシ基、ヒドロキシル基、カルボニル基等の官能基で一部変性した樹脂、トリアセチルセルロース(TAC)からなるフィルムが好適である。これらの基材フィルムのうち、機械特性や透明性の点からポリエステル(PET、PENおよびこれらの共重合体)フィルムおよびトリアセチルセルロース(TAC)が特に好ましい。また、低屈折率層の屈折率が1.29以下の場合、特にポリエチレンテレフタレートフィルムおよびトリアセチルセルロースが好ましい。基材フィルムの厚みは特に制限されないが、200μm以下が好ましい。200μmより厚い場合は剛性が強すぎて、得られた反射防止フィルムのディスプレイへの貼り付け時の取り扱いが困難である。

【0030】

本発明において、空隙を含有する低屈折率層の基材フィルムとは接しない表面に設けられる保護層は、金属酸化物からなる層であり、それ自体は公知のものを好適に採用できる。なお、ここでいう金属酸化物層とは、金属酸化物を主成分とする層のことをいい、一部に有機化合物が含有されている有機／無機複合化合物からなる層であっても良い。具体的な保護層としては、メチルトリアセトキシシラン、ジメチルジアセトキシシラン、トリメチルアセトキシシラン、テトラアセトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトライソブトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、フェニルトリエトキシシランなどのアルコキシシラン化合物を加水分解反応させた珪素化合物があげられる。なお、上記のアルコキシシラン化合物は、含有するアルコキシ基の数から1～4官能性のものがあるが、本発明での保護層では、3官能のアルコキシシランと4官能のアルコキシランとを併用したものが好ましい。これは、3官能のアルコキシシランのみからなると、保護層に十分な塗膜強度を付与し難く、一方、4官能のアルコキシシランのみからなると、保護層は十分な硬さを示すが柔軟性が乏しくて、塗膜乾燥時にクラックが発生しやすくなるからである。3官能のアルコキシシランと4官能のアルコキシシランとの好ましい割合は、重量比で、3：100～30：100の範囲である。また、保護層を形成する際に、シリコーンオイルを存在させることは、保護層の防汚性を向上できることから好ましい。

【0031】

上記保護層を形成する際の、加水分解や加水分解後の縮合反応を十分に進行させ、かつ十分な強度の塗膜を得るために通常触媒を用いる。このような触媒としては酸性触媒または塩基性触媒を用いることができる。酸性触媒としては、酢酸、塩酸、硝酸等の無機酸、酢酸、クエン酸、プロピオン酸、しゅう酸、p-トルエンスルホン酸等の有機酸などが好適である。塩基性触媒としてはアンモニア、トリエチルアミン、トリプロピルアミン等の有機アミン化合物、ナトリウムメトキシド、カリウムメトキシド、カリウムエトキシド、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属化合物などが好適である。これらの中でも、コーティング時に短時間の加熱で十分に縮合反応を進行させることができることから、酸性触媒が好ましい。

【0032】

上記保護層をコーティングする際の溶媒としてはベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル等のエステル類メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、テトラヒドロフラン等のエーテル類、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、n-ブタノール、プロピレングリコ-

ル等のアルコール類などが好適であり、中でも水と可溶であるアルコール類、ケトン類、エーテル類を用いることが好ましい。

【0033】

上記保護層の厚みは、1～15 nmの範囲にあることが必要である。保護層の厚みが1 nm未満だと、低屈折率層を保護する効果が十分に得られず、一方、15 nmを越えると、得られた層が低屈折率層との組み合わせで光の干渉が起こり、反射防止特性が大きく損なわれる。好ましい保護層の厚みは、5～13 nm、特に7～12 nmの範囲である。

【0034】

本発明の反射防止フィルムは、基材フィルムの片面にハードコート層を形成し、ハードコート層のさらに上に、またはハードコート層を形成していない側の基材フィルムの上に、低屈折率層を形成してもよい。ハードコート層としては、例えはシラン系、アクリルなどの有機化合物系および、それら材料系の複合化合物からなる系などがあげられる。硬化の形態としては熱硬化及び放射線硬化系があるが、特に放射線硬化系のハードコート層が好ましく、中でも紫外線(UV)硬化系のハードコート層が好ましく用いられる。

【0035】

ハードコート層の形成に用いるUV硬化系組成物としては、例えは、ウレタン—アクリレート系、エポキシ—アクリレート系、ポリエステル—アクリレート系のUV硬化性組成物を用いることができる。またこれらハードコート層形成材料の中にはすべり性や硬さを出すために微粒子を添加することも可能である。ハードコート層を形成するには、基材フィルムの少なくとも片面上に組成物を塗布し、加熱、放射線(例えは紫外線)照射等により該組成物を硬化させればよい。

【0036】

ハードコート層の厚みは、好ましくは0.5～10 μm、さらに好ましくは1～5 μmである。ハードコート層の厚みが下限未満であると十分なハードコート性が得られず、上限を超えるとプロッキングを起こしやすくなる場合がある。ハードコート層を形成する際の塗布方法としては、任意の公知の方法が使用でき、例えはリップダイレクト法、コンマコーテー法、スリットリバース法、ダイコーテー法、グラビアロールコーテー法、ブレードコーテー法、スプレーコーテー法、エアナイフコート法、ディップコート法、バーコーター法等が好ましく挙げられる。熱硬化性樹脂をバインダーとして用いた場合には、低屈折化合物の塗設はそれぞれを形成する成分を含む塗液を基材に塗布し、加熱乾燥させて塗膜を形成させる。加熱条件としては80～160℃で10～120秒間、特に100～150℃で20～60秒間が好ましい。UV硬化性樹脂またはEB硬化性樹脂をバインダーとして用いた場合には、一般的には予備乾燥を行った後、紫外線照射または電子線照射を行なう。

【0037】

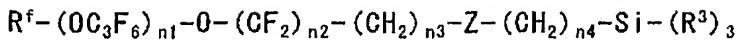
また、これらの基材フィルムに塗布する場合は、必要に応じて、密着性、塗工性を向上させるための予備処理として、二軸配向ポリエステルフィルム表面にコロナ放電処理、プラズマ放電処理などの物理的表面処理を施すか、または、製膜中または製膜後に有機樹脂系や無機樹脂系の塗料を塗布して塗膜密着層を形成する化学的表面処理を施すことが好ましい。塗膜密着層を形成した場合は、その上に塗工される低屈折層との干渉条件・振幅条件を満たすために材料の屈折率及び膜厚を適宜調整すれば良い。

【0038】

本発明の反射防止フィルムは、保護層の表面に、さらに防汚層を設けることが好ましい。防汚層により、本発明の反射防止フィルムは、さらに反射防止層の表面が保護され、防汚性も高まる。本発明における防汚層としては、下記一般式で表される化合物を真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法。プラズマCVD法、プラズマ重合法などの真空製膜プロセスや、マイクログラビア、スクリーン、ディップ等のウェットプロセスの各種コーティング方法を用いて形成したものが好ましい。

【0039】

【化2】



【0040】

ここで、上記一般式中の、 R^f は炭素数1～16の直鎖状又は分岐状のパーカルオロアルキル基、 R^3 は加水分解基、Zは $-OOCNH-$ 又は $-O-$ であり、 $n1$ は1～50の整数、 $n2$ は0～3の整数、 $n3$ は0～3の整数、 $n4$ は1～6の整数であり、 $6 \geq n2 + n3 > 0$ である。 R^f に導入され得る直鎖状又は分岐状のパーカルオロアルキル基の炭素数は、1～16が好ましく、1～3が最も好ましい。特に好ましい R^f としては、 $-CF_3$ 、 $-C_2F_5$ 、 $-C_3F_7$ である。 R^3 に導入され得る加水分解基としては、 $-C1$ 、 $-Br$ 、 $-I$ 、 $-OR^4$ 、 $-OOCR^4$ 、 $-OC(R^4)C=C(R^5)_2$ 、 $-ON=CR^4$ 、 $(R^4)_2$ 、 $-ON=CR^6$ 、 $-N(R^5)_2$ 、 $-R^5NOCR^4$ などが好ましい。 R^4 はアルキル基などの炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、またはフェニル基などの炭素数6～20の芳香族炭化水素基、 R^5 は水素原子またはアルキル基などの炭素数1～5の脂肪族炭化水素、 R^6 はアルキリデン基などの炭素数3～6の二価の脂肪族炭化水素基である。これらの加水分解基の中でも、 $-OCH_3$ 、 $-OC_2H_5$ 、 $-OOCCH_3$ 及び $-NH_2$ が特に好ましい。こうした加水分解基は、1種類のみならず2種類以上を組み合わせて、本発明の防汚剤を構成する有機ケイ素化合物中に含有させることができる。

【0041】

上記一般式における $n1$ は、1～30があることが好ましく、5～20であることが最も好ましい。 $n2$ は1～2であることが好ましく、 $n3$ は1～2であることが好ましい。また、 $n4$ は、1～3であることが好ましい。

【0042】

防汚層の厚さは、反射防止層の機能を損なわないために、通常形状膜厚で1～50nmの厚みであることが好ましい。防汚層が厚すぎると反射防止性が低下したり、一方、薄すぎると、防汚性能が発現しにくくなる。

【実施例】

【0043】

以下、実施例をあげて本発明をさらに詳細に説明する。なお、実施例中の評価は以下のように行った。

(1) 反射率

紫外・可視分光光度計（島津製作所製、製品名UV-3101PC）を用い、反射防止フィルムの低屈折率層側表面から、フィルムの面方向に垂直に入射した波長550nmの光の、入射方向から5度の方向における絶対反射率を測定した。

(2) 低屈折率層の厚みおよび屈折率

低屈折率層の膜厚および屈折率は、反射分光膜厚計（大塚電子製、商品名「FE-3000」）によって、300～800nmの反射率を測定し、代表的な屈折率の波長分散の近似式として $n-k Cauchy$ の分散式を引用し、スペクトルの実測値とフィッティングさせることにより膜厚と屈折率を求めた。

(3) 基材フィルムの屈折率

基材フィルムの屈折率はアベの屈折計によって測定し、フィルムの製膜方向と製膜方向および厚み方向に直交する方向との屈折率を平均した値、すなわち面内方向における屈折率を用いた。なお、ハードコートの膜厚は打点式の膜厚計にて測定した。

(4) 耐擦傷性

反射防止フィルムを該フィルムの低屈折率層および保護層を形成した側の表面が上側になるように、水平に設置されたテーブルの上に置き、続いてスチールウール#000番を均一に貼り付けた10円玉を、スチールウールが該フィルムに接するように、該フィルムの上に置く。そして、該10円玉の上に荷重50gをかけた状態で、該10円玉を、水平方向に10cmの距離を10往復させて、フィルムの表面をこすり、フィルム表面の傷の付き方を目視にて観察し、以下の基準で評価した。

×・・・目に見える傷が10本以上つく

△・・・目に見える傷が5～10本

○・・・目に見える傷が5本以内

(5) 防汚性

反射防止フィルムの低屈折率層側表面に指を押し付け、強制的に皮脂を付着させる。そして、ティッシュペーパーでインクをふき取り、以下の基準で、判定した。

○：皮脂が容易にふき取れる。

△：皮脂が表面に残ってしまう。

(6) 塗膜柔軟性

直径3mmの金属棒に、塗面を外側にして巻きつけた後、塗膜表面を光学顕微鏡で観察し、以下の基準で判定した。

○・・・クラック発生無し。塗膜柔軟性良好

×・・・クラックが発生。塗膜柔軟性不十分

【0044】

[実施例1]

<低屈折率層の形成>

フッ素化有機化合物によって修飾された中空シリカ粒子を含有し、シランカップリング剤を主成分とする市販の低屈折層形成用コーティング材料（日本触媒（株）製、商品名PX2-LR7）5gとメチルイソブチルケトン（以下、MIBKと称することがある。）66.2gとイソシアネート系硬化剤（大日本インキ化学工業（株）製、商品名DN-981）0.12gとを混合し、10分攪拌することでコーティング液（A1）を調整した。

【0045】

このコーティング液（A1）をマイヤーバーにて基材フィルム（帝人デュポンフィルム株式会社製、ポリエチレンテレフタレートフィルム、商品名：「OPF8W-100」）の表面に塗工し、150℃の温度下1分間乾燥・硬化反応させて低屈折率層を有する反射防止フィルムを得た。なお、低屈折率層の厚みは、乾燥後の塗膜厚みが110nmになるように、マイヤーバーの番手にて調整した。得られた低屈折率層の屈折率は1.26で、内部から表面に連通した空隙が見受けられた。

【0046】

<保護層の形成>

テトラエトキシシラン22.5gとメチルトリエトキシシラン2.5gとエタノール18.8gとn-プロパノール18.8gとを混合し攪拌した溶液中に、予めイオン交換水17.5gと0.001Nの塩酸6.0gとを混合しておいた溶液を加え、全量投入後10分間攪拌し、その後20時間静置することで加水分解反応を進行させて、コーティング液（B1）を調整した。この液をエタノールにて3倍に希釀したものを上述の低屈折率層の上にマイヤーバーを用いて塗工し、保護層を形成した。得られた保護層の膜厚は10nmであった。

得られた反射防止フィルムの特性を表1に示す。

【0047】

[実施例2]

実施例1の反射防止フィルムの保護層の表面に、さらに防汚層としてパーフルオロポリオキセタン構造を含む防汚剤（ダイキン工業株式会社製、商品名「オプツールDSX」）のパーフルオロヘキサン溶液を、乾燥後の塗膜厚みが5nmとなるようにバーコーターを用いて塗布した。

得られた反射防止フィルムの特性を表1に示す。

【0048】

[実施例3]

テトラエトキシシラン22.5gとメチルトリエトキシシラン2.5gとシリコーンオイル（信越シリコーン（株）社製、商品名KP-341）0.25gとエタノール18.

8 gとn-プロパノール18.8 gとを混合し攪拌した溶液中に、予めイオン交換水17.5 gと0.001 Nの塩酸6.0 gとを混合しておいた溶液を加え、全量投入後10分間攪拌し、その後20時間静置することで加水分解反応を進行させて、コーティング液(B2)を調整した。そして、このコーティング液(B2)をコーティング液(B1)の代わりに使用した以外は、実施例1と同様な操作を繰り返した。

得られた反射防止フィルムの特性を表1に示す。

【0049】

[実施例4]

PETフィルム(帝人デュポンフィルム社製、商品名O3PF8W-100)上に、紫外線硬化型ハードコート(大日精化製、商品名：HC-8)をマイヤーバーにて塗工し、溶媒乾燥後に低圧UVランプにて紫外線を照射し、厚さ約5μm、屈折率1.53のハードコート層を形成した。このハードコート層のついたPETフィルムを基材フィルムとして用いた以外は、実施例1と同様な操作を繰り返した。なお、低屈折率層および保護層は、基材フィルムのハードコート層側の表面に設けた。

得られた反射防止フィルムの特性を表1に示す。

【0050】

[実施例5]

PETフィルム(帝人デュポンフィルム社製、商品名O3PF8W-100)上に、紫外線硬化型ハードコート(大日精化製、商品名：HC-8)をマイヤーバーにて塗工し、溶媒乾燥後に低圧UVランプにて紫外線を照射し、厚さ約5μm、屈折率1.53のハードコート層を形成した。このハードコート層のついたPETフィルムを基材フィルムとして用いた以外は、実施例3と同様な操作を繰り返した。なお、低屈折率層および保護層は、基材フィルムのハードコート層側の表面に設けた。

得られた反射防止フィルムの特性を表1に示す。

【0051】

[比較例1]

保護層を形成しなかった以外は、実施例1と同様な操作を繰り返した。

得られた反射防止フィルムの特性を表1に示す。

【0052】

[比較例2]

保護層の厚みを40nmに変更した以外は、実施例1と同様な操作を繰り返した。

得られた反射防止フィルムの特性を表1に示す。

【0053】

[比較例3]

メチルトリエトキシシラン25g、エタノール18.8g、n-プロパノール18.8gを混合し攪拌した溶液中に、予めイオン交換水17.5gと0.001Nの塩酸6.0g混合しておいた溶液を加え、全量投入後10分間攪拌し、その後20時間静置することで加水分解反応を進行させて調整したコーティング溶液(A3)を実施例1と同様に塗工して低屈折率層を形成した。得られた低屈折率層の屈折率は1.46で、内部から表面に連通した空隙は見受けられなかった。さらにその低屈折率層の上に実施例1と同様に保護層を形成した。得られた反射防止フィルムの特性を表1に示す。

【0054】

[比較例4]

テトラエトキシシラン25g、エタノール18.8g、n-プロパノール18.8gを混合し攪拌した溶液中に、予めイオン交換水17.5gと0.001Nの塩酸6.0g混合しておいた溶液を加え、全量投入後10分間攪拌し、その後20時間静置することで加水分解反応を進行させて、コーティング溶液(A4)を調整した。このコーティング液(A4)をコーティング液(A1)の代わりに使用した以外は、実施例1と同様な操作を繰り返した。得られた低屈折率層の屈折率は1.47で、内部から表面に連通した空隙は見受けられなかった。あつた。さらにその低屈折率層の上に実施例1と同様に保護層を形成

した。得られた反射防止フィルムの特性を表1に示す。

【0055】

【表1】

| | 反射率 | 防汚性 | 耐擦傷性 | 塗膜柔軟性 |
|------|-------|-----|------|--------|
| 実施例1 | 1.0 % | △ | ○ | 良好 |
| 実施例2 | 1.3 % | ○ | ○ | 良好 |
| 実施例3 | 1.2 % | ○ | ○ | 良好 |
| 実施例4 | 1.5 % | △ | ○ | 良好 |
| 実施例5 | 1.6 % | ○ | ○ | 良好 |
| 比較例1 | 0.9 % | △ | × | 良好 |
| 比較例2 | 6.7% | △ | ○ | 良好 |
| 比較例3 | 4.3% | △ | ○ | 良好 |
| 比較例4 | 3.8% | ○ | ○ | クラック発生 |

【0056】

表1から理解されるように、本発明の実施例の反射防止フィルムは、単一の層では表面強度のあまり高くない空隙を有する低屈折率層の上に膜厚1～15nmの金属酸化物層を積層することで、優れた反射防止性能と耐擦傷性とを兼備する反射防止フィルムを得ることができる。しかも、本発明の反射防止フィルムは、全て湿式塗工によっても製造できるので、極めて安価に製造することもでき、その工業的価値はきわめて高い。

【図面の簡単な説明】

【0057】

【図1】本発明の反射防止フィルムの層構成の断面模式図の一例を示す。

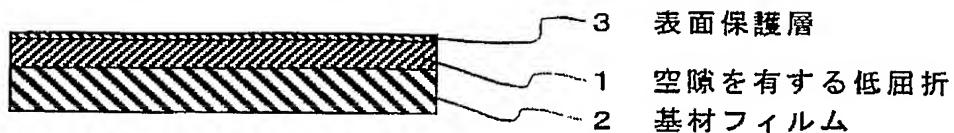
【図2】本発明の反射防止フィルムの層構成の断面模式図の他の一例を示す。

【符号の説明】

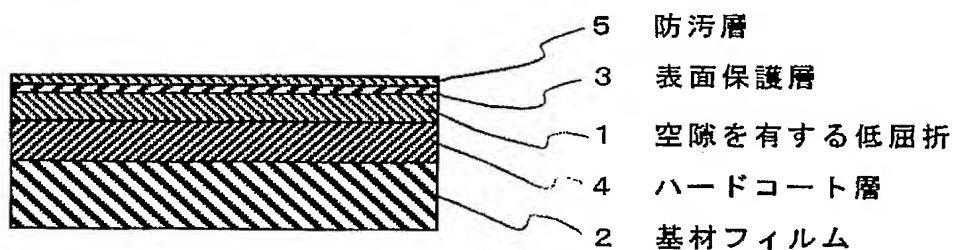
【0058】

- 1 空隙を有する低屈折率層
- 2 基材フィルム
- 3 保護層
- 4 ハードコート層
- 5 防汚層

【書類名】 図面
【図 1】



【図 2】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】 優れた反射防止性能と耐擦傷性とを兼備する反射防止フィルムを、例えば1層の反射防止層のみによって発現しうる反射防止フィルムの提供。

【解決手段】 基材フィルム、低屈折率層および保護層とが、この順で積層された反射防止フィルムであつて、低屈折率層が、内部から表面に連通した空隙を有する屈折率1.1～1.4の層で、保護層が厚さ1～15nmの金属酸化物層である反射防止フィルム。

【選択図】 図1

特願 2004-116732

出願人履歴情報

識別番号 [301020226]

1. 変更年月日 2001年 3月19日

[変更理由] 新規登録

住所 東京都千代田区内幸町二丁目1番1号
氏名 帝人デュポンフィルム株式会社